



AUSLEGESCHRIFT 1 138 792

F 27251 IVb/12 q

ANMELDETAG: 12. DEZEMBER 1958

BEKANNTMACHUNG

DER ANMELDUNG

UND AUSGABE DER

AUSLEGESCHRIFT: 31. OKTOBER 1962

1

Aus J. Amer. Chem. Soc., 76, S. 4464-4465 (1954), ist es bekannt, 2 Mol Phenol mit 1 Mol Lävulinsäure in Gegenwart einer Mineralsäure, insbesondere Schwefel- und Chlorwasserstoffsäure, zu γ,γ -Bis-(p-hydroxyphenyl)-valeriansäure umzusetzen. — Ferner ist es bekannt, Hydroxyphenylcarbonsäuren mit Aldehyden oder Ketonen in Gegenwart saurer Kondensationsmittel zu Bis-(hydroxycarboxyphenyl)-alkanen zu kondensieren. So erhält man z. B. durch Umsetzung von Formaldehyd mit Salicylsäure Bis-(4-hydroxy-3-carboxyphenyl)-methan und mit o-Kresotinsäure Bis-(4-hydroxy-3-methyl-5-carboxyphenyl)-methan (Chem. Ber., 31, S. 149 [1898]). Es ist schwierig, solche Säuren zu verestern. — Schließlich ist in der deutschen Patentschrift 364 044 ein Verfahren zur Herstellung von harzartigen Kondensationsprodukten, die z. B. als Ersatz für Zaponlack verwendet werden können, durch längeres Erhitzen unter Rückfluß von Gemischen von Hydroxyphenylcarbonsäureestern und Formaldehyd oder Formaldehyd abspaltenden Mitteln im Molverhältnis etwa 1:1 in Gegenwart konzentrierter Schwefelsäure beschrieben.

Es wurde nun festgestellt, daß es beim Kondensieren von Hydroxyphenylcarbonsäurealkyl- oder -phenylestern mit Carbonylverbindungen in Gegenwart saurer Katalysatoren im Molverhältnis etwa 2:1 durch Einhalten nachfolgend beschriebener Bedingungen gelingt, das Verseifen der Estergruppen der Hydroxyphenylcarbonsäureester und die sich daran anschließenden Folgereaktionen, die zu Verharzungen führen, weitgehend zurückzudrängen, so daß man definierte monomere Bis-(hydroxyphenylcarbonsäureester)-alkane bzw. -cycloalkane in guten Ausbeuten erhält. Es hat sich nämlich gezeigt, daß man zu um so höheren Ausbeuten an diesen Stoffen gelangt, je niedrigere Reaktionstemperaturen man einhält, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit mit abnehmender Temperatur allerdings stark abfällt. Außerdem aber liegt bei einer bestimmten Reaktionstemperatur die maximale Ausbeute bei einer bestimmten Reaktionsdauer und damit einem bestimmten Umsatz.

Die nebenstehende Tabelle zeigt am Beispiel der Umsetzung des Salicylsäurephenylesters mit Paraformaldehyd in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure als Kondensationsmittel und von Eisessig als Lösungsmittel, wie sich die Ausbeute an Bis-(4-hydroxy-3-carbonsäurephenylesterphenyl)-methan mit der Reaktionstemperatur und der Reaktionsdauer ändert.

Danach erreicht man bei der Reaktionstemperatur 60°C nach 12 Stunden eine maximale Ausbeute von 39,4%, bei der Reaktionstemperatur 70°C nach

Verfahren zur Herstellung von Bis-(hydroxyphenylcarbonsäurealkyl- oder -phenylester)-alkanen bzw. -cycloalkanen

Anmelder:

Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen

Dr. Ludwig Bottenbruch, Krefeld-Bockum, ist als Erfinder genannt worden

2

Temperatur ° C	Reaktionszeit Minuten	Bis-(4-hydroxy-3-carbonsäurephenylesterphenyl)-methan % der Theorie
60	120	22,8
	300	30,4
	480	36,8
	600	38,2
	720	39,4
	840	32,0
70	30	22,8
	60	27,9
	90	30,4
	120	31,8
	210	39,4
	270	38,7
80	390	30,4
	30	10,8
	60	26,7
	90	30,4
	150	29,2
	240	20,4
90	10	8,9
	20	19,0
	30	9,5
	60	7,0
	240	0,6

209 679/304

3 1/2 Stunden eine maximale Ausbeute von 39,4%, bei der Reaktionstemperatur 80°C nach 1 1/2 Stunden eine maximale Ausbeute von 30,4% und bei der Reaktionstemperatur 90°C nach 20 Minuten eine maximale Ausbeute von 19%.

Für jedes Reaktionskomponentenpaar und deren Konzentration und für die Art und Menge der angewandten Katalysatoren lassen sich so jeweils die am günstigsten erscheinenden, optimalen Reaktionstemperaturen und Reaktionszeiten und, davon abhängig, die maximalen Ausbeuten an den entsprechenden Bis-(hydroxyphenylcarbonsäureester)-alkanen bzw. -cycloalkanen leicht ermitteln.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Bis-(hydroxyphenylcarbonsäurealkyl- oder -phenylester)-alkanen bzw. -cycloalkanen besteht somit darin, Hydroxyphenylcarbonsäurealkyl- oder -phenylester mit Formaldehyd bzw. Paraformaldehyd, Acetaldehyd, Benzaldehyd, Aceton, Methyläthylketon, Methylpropylketon, Acetophenon oder Cyclohexanon im Molverhältnis etwa 2:1 in Gegenwart konzentrierter Schwefel- oder Chlorwasserstoffsäure bei 60 bis 90°C und gegebenenfalls inerte Lösungsmittel umzusetzen.

Für das Verfahren geeignete Hydroxyphenylcarbonsäureester sind z. B. der Salicylsäuremethyl-, -äthyl-, -propyl-, -amyl- und -phenylester, der p-Oxybenzoesäureäthylester, der o-Kresotinsäureäthylester und der p-Kresotinsäureäthylester.

Das Kondensieren der Ester mit den Carbonylverbindungen kann gegebenenfalls in Gegenwart von Lösungsmitteln, die unter den Reaktionsbedingungen nicht zu reagieren vermögen, durchgeführt werden. Hierfür geeignet sind z. B. Benzol, Methylenchlorid und Eisessig.

Das eingangs erwähnte Verfahren zur Herstellung von Dihydroxydicarboxy-diarylalkanen durch Kondensieren von Carbonylverbindungen mit Hydroxyarylcarbonsäuren in Gegenwart saurer Kondensationsmittel wird unter Erhitzen auf dem Wasserbad, d. h. wohl bei etwa 100°C, ausgeführt, wobei die gewünschten monomeren Kondensationsprodukte erhalten werden. Setzt man nun aber gemäß der deutschen Patentschrift 364 044 an Stelle der freien Hydroxyarylcarbonsäuren die entsprechenden Alkyl- oder Arylester unter weitgehend gleichen Bedingungen (die Siedetemperatur des Gemisches gemäß Beispiel 1 der deutschen Patentschrift 364 044 beträgt nach eigenen Messungen 98 bis 99°C, bei einer Sumpftemperatur von 101 bis 102°C) um, so entstehen nicht, wie eigentlich zu erwarten wäre, die monomeren Bis-(hydroxyphenylcarbonsäureester)-alkane, sondern überraschenderweise harzartige Polykondensationsprodukte. Daraus mußte der Fachmann schließen, daß die Anwesenheit der Estergruppen bei der sauren Kondensation Anlaß zu weiteren, unerwünschten Kondensationsreaktionen, etwa durch Verseifungen oder Umesterungen, gibt, somit also die Herstellung monomerer Kondensationsprodukte unter Verwendung von Hydroxyarylcarbonsäureestern nicht möglich sei.

Hinzu kommt noch, daß die Reaktion auch bei der Herstellung von bis-hydroxyarylsubstituierten aliphatischen Carbonsäureestern durch Kondensieren von Phenolen mit Ketocarbonsäureestern in Gegenwart von Salzsäure oder Schwefelsäure (J. org. Chemistry, 23, Nr. 7, S. 1004 bis 1006 [1958]) offenbar zu einem Reaktionsgemisch führt, aus dem der Ester

nicht isoliert werden kann, so daß dieser erst durch besondere Maßnahmen, wie Verseifen des gesamten Reaktionsgemisches und anschließendes erneutes Verestern der freien Säure, in reiner Form erhalten werden kann, während durch Kondensieren der entsprechenden freien Säuren ohne weiteres die entsprechenden bis-hydroxyarylsubstituierten aliphatischen Carbonsäuren entstehen. Auch hier haben also offenbar durch Einwirkung des sauren Kondensationsmittels auf die Carbonsäureestergruppen unerwünschte Nebenreaktionen stattgefunden.

Die nach dem Verfahren erhältlichen neuen Stoffe sollen als Zwischenprodukte bei der Herstellung von z. B. Farbstoffen und Pharmazeutika verwendet werden.

Beispiel 1

In ein Gemisch aus 214 Gewichtsteilen Salicylsäurephenylester, 50 Gewichtsteilen Eisessig und 15 Gewichtsteilen Paraformaldehyd werden bei 30°C unter Rühren in 10 Minuten 27,6 Gewichtsteile konzentrierte Schwefelsäure getropft. Anschließend wird unter Rühren in 10 Minuten auf 60°C erwärmt und 12 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird mit 200 Raumteilen Äther und 100 Raumteilen Wasser versetzt. Nach Stehen über Nacht bei Zimmertemperatur werden die ausgeschiedenen Kristalle von Bis-(4-hydroxy-3-carbonsäurephenylesterphenyl)-methan abgesaugt, mit Äther und dann mit Wasser gewaschen und im Vakuum bei 80°C getrocknet. Ausbeute: 87 g, Schmelzpunkt 136 bis 139°C.

Nach Umkristallisieren aus Di-n-butyläther oder Eisessig: Schmelzpunkt 142 bis 144°C.

	Berechnet	Gefunden
Säurezahl.....	0	0,2
Verseifungszahl.....	255	262
Phenolische Hydroxylzahl	7,73	7,75
Molgewicht.....	440,43	404

Beispiel 2

In ein Gemisch aus 388 Gewichtsteilen o-Kresotinsäure-n-propylester, 100 Gewichtsteilen Eisessig und 31,5 Gewichtsteilen Paraformaldehyd tropft man unter Rühren bei 30°C in einer Stunde 30 Raumteile konzentrierte Schwefelsäure. Man erwärmt langsam. Bei 50°C setzt eine merkliche Reaktion ein. Man läßt die Temperatur bei intensivem Kühlen auf 70°C ansteigen. Das nunmehr feste Reaktionsprodukt wird noch 1 3/4 Stunden bei etwa 70°C gehalten. Nach Stehen über Nacht bei Zimmertemperatur zerkleinert man das Reaktionsgemisch und wäscht es mit Wasser säurefrei. Nach Trocknen und Umkristallisieren aus 2000 Raumteilen Äthanol erhält man 388 g Bis-(3-methyl-4-hydroxy-5-carboxy-n-propylphenyl)-methan. Ausbeute: 97% der Theorie, Schmelzpunkt: 95°C.

PATENTANSPRUCH.

Verfahren zur Herstellung von Bis-(hydroxyphenylcarbonsäurealkyl- oder -phenylester)-alkanen bzw. -cycloalkanen, **dadurch gekennzeichnet**, daß man Hydroxyphenylcarbonsäurealkyl- oder -phenylester mit Formaldehyd bzw. Paraformaldehyd, Acetaldehyd, Benzaldehyd, Aceton, Methyläthyl-

keton, Methylpropylketon, Acetophenon oder Cyclohexanon im Molverhältnis etwa 2:1, bei etwa 60 bis 90°C, in Gegenwart konzentrierter Schwefel- oder Chlorwasserstoffsäure und gegebenenfalls inerten Lösungsmittel, umgesetzt.

In Betracht gezogene Druckschriften:
Deutsche Patentschrift Nr. 364 044;
J. Amer. chem. Soc., 76 (1954), S. 4465-4466;
Chem. Ber., 31 (1898), S. 149;
5 J. org. Chemistry, 23 (1958), S. 1004 bis 1006.

KAISERLICHES



PATENTAMT.

AUSGEGEBEN DEN 3. DEZEMBER 1915.

PATENTSCHRIFT

— Nr 289108 —

KLASSE 12_q. GRUPPE 1.

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK IN LUDWIGSHAFEN A. RH.

Verfahren zur Darstellung von 4·4'-Diaminodiarylketonen und deren Derivaten.

Zusatz zum Patent 287994.

Patentiert im Deutschen Reiche vom 24. Februar 1914 ab.

Längste Dauer: 16. Dezember 1928.

Durch Patent 287994 ist ein Verfahren geschützt, nach welchem man durch Einwirkung von Polysulfiden auf N-substituierte 4·4'-Diaminodiarylmethane oder deren Derivate in der Wärme N-substituierte 4·4'-Diaminodiarylthio-
ketone erhält.

Es wurde nun die überraschende Beobachtung gemacht, daß, wenn man in diesem Verfahren an Stelle der N-substituierten 4·4'-Diaminodiarylmethane oder ihrer Derivate die 4·4'-Diaminodiarylmethane selbst oder deren im Arylrest substituierten Derivate verwendet, in guter Ausbeute die entsprechenden Diaminodiarylketone entstehen.

Beispiel 1.

198 Teile 4·4'-Diaminodiphenylmethan werden in ein Gemisch von 480 Teilen kristallisiertem Schwefelnatrium und 320 Teilen Schwefel, dessen Siedetemperatur auf etwa 125° gebracht wurde, eingetragen. Alsdann wird etwa 50 Stunden im Rührkessel unter Rückfluß gekocht, das Polysulfid bzw. der noch vorhandene Schwefel, z. B. durch Ausziehen mit verdünnter Schwefelnatriumlösung, entfernt und der Rückstand mit einer kalten Mischung von etwa 2000 Teilen Wasser und 360 Teilen 20prozentiger Salzsäure ausgezogen. Nachdem aus der Lösung gegebenenfalls kleine Mengen von Verunreinigungen durch Vorfällen mit Alkali entfernt worden sind, wird das 4·4'-Diaminodiphenylketon aus der hellgelben Lösung durch weiteren Zusatz von Alkali abgeschieden. Die

Base, die in vorzüglicher Ausbeute erhalten wird, kann erforderlichenfalls ohne große Verluste z. B. in der Weise gereinigt werden, daß sie durch Anreiben mit konzentrierter Salzsäure in das Chlorhydrat übergeführt und dieses nach dem Absaugen mit etwas Salzsäure gewaschen wird. Aus seiner wäßrigen Lösung kann man dann die Base durch Alkali in feinen Nadelchen vom Schmelzpunkt 241° ausfällen.

In analoger Weise erhält man das bisher noch nicht beschriebene 4·4'-Diamino-3·3'-dimethyldiphenylketon, wenn man 226 Teile des 4·4'-Diamino-3·3'-dimethyldiphenylmethans mit 480 Teilen kristallisiertem Schwefelnatrium und 448 Teilen Schwefel etwa 50 Stunden bei ungefähr 135° unter Rückfluß kocht. Auch hier entsteht das Keton in guter Ausbeute und kann in der oben angegebenen Weise über das Chlorhydrat gereinigt werden. Die gereinigte Ketonbase löst sich leicht in verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure; aus diesen Lösungen wird sie durch Alkalien in feinen, fast weißen Nadelchen wieder ausgefällt. Sie löst sich schwer in heißem Benzol und Chloroform, leichter in siedendem Alkohol oder Essigester auf. Aus der alkoholischen Lösung kristallisiert sie in prismatischen Kriställchen, die bei 207 bis 210° schmelzen.

Beispiel 2.

133 Teile 4·4'-Diamino-3·3'-dichlordiphenylmethan (Journ. f. pr. Ch. N. F. 79 [1909], S. 493) werden mit 360 Teilen kristallisiertem Schwe-

felnatrium und 336 Teilen Schwefel etwa 80 Stunden bei ungefähr 125 bis 130° unter Rückfluß gekocht. Das Reaktionsgemisch wird zur Entfernung des überschüssigen Schwefels 5 mehrfach mit Schwefelnatriumlösung ausgekocht und gegebenenfalls zur Entfernung etwa noch vorhandenen Ausgangsstoffes zweimal mit stark verdünnter, ungefähr 50° heißer Salzsäure ausgezogen. Der Rückstand besteht nach 10 dem Waschen mit ammoniakalischem Wasser aus nahezu reinem 4·4'-Diamino-3·3'-dichlorbenzophenon. Durch Umlösen aus Dichlorbenzol kann das Keton gereinigt werden; man erhält es so in feinen Nadelchen vom Schmelz- 15 punkt 256°.

Es hat den Charakter einer schwachen Base; in kalter verdünnter Salzsäure löst es sich nur sehr schwer; durch Behandeln mit konzentrierter Salzsäure in der Siedehitze geht es all- 20 mählich in Lösung; beim Verdünnen dieser Lösung tritt Dissociation ein. Es löst sich schwer in heißem Benzol, Chloroform, Alkohol, leichter in siedendem Dichlor- oder Trichlorbenzol.

25 Beispiel 3.

165 Teile des Dinatriumsalzes der 4·4'-Diaminodiphenylmethan-3·3'-dicarbonsäure (Ann. 324 [1902], S. 122 ff.) werden in ein Gemisch 30 von 360 Teilen kristallisiertem Schwefelnatrium und 432 Teilen Schwefel, dessen Siedetemperatur auf etwa 140° gebracht wurde, eingetragen. Alsdann wird ungefähr 100 Stunden

im Rührkessel unter Rückfluß gekocht, das Reaktionsgemisch nach dem Verdünnen mit 35 Wasser in der Siedehitze mit Salzsäure angesäuert, der Niederschlag abgesaugt und mit verdünnter warmer Sodalösung ausgezogen. Aus dem alkalischen Filtrat wird in der Wärme mit Salzsäure die 4·4'-Diaminobenzophenon- 40 3·3'-dicarbonsäure ausgefällt. Die rohe Säure kann in der Weise gereinigt werden, daß man sie mit einer wässrigen Suspension von Magnesia kocht; hierbei geht das Magnesiumsalz der Säure in Lösung, während die Verunreinigungen zurückbleiben. Durch Ansäuern des 45 Filtrates erhält man die Säure in Form eines schwach gelb gefärbten Niederschlags, der nach dem Trocknen bei etwa 305° unter Zersetzung schmilzt. Die Dicarbonsäure ist in stark ver- 50 dünnter Salzsäure nahezu unlöslich; in heißer konzentrierter Salzsäure löst sie sich, wenn auch schwierig, auf. Auf Zusatz von Wasser scheidet sie sich wieder ab. In Alkalien und Alkalicarbonaten löst sie sich leicht. 55

PATENT-ANSPRUCH:

Abänderung des durch Patent 287994 geschützten Verfahrens, darin bestehend, 60 daß man zwecks Darstellung von 4·4'-Diaminodiarylketonen oder deren Derivaten an Stelle von N-substituierten 4·4'-Diaminodiarylmethanen oder deren Derivaten die 4·4'-Diaminodiarylmethane selbst oder 65 deren im Arylrest substituierten Derivate mit Polysulfiden in der Wärme behandelt.